

UBER DEN MECHANISMUS DER SULFURIERUNG VON ANILIN MIT SCHWEFELSAURE  
UND DER UMLAGERUNG VON ANILIN-N-SULFOSAURE

Z. Vrba und Z. J. Allan  
Forschungsinstitut für organische Synthesen,  
Industrie-Chemie-Werke Pardubice (Tschechoslovakei)

(Received in Germany 1 July 1968; received in UK for publication 29 July 1968)

Bei der Sulfurierung von Anilin mit überschüssiger konz. Schwefelsäure bei 180° sowie beim trockenen Erhitzen von saurem Anilinsulfat (Backverfahren) entsteht fast ausschliesslich Anilin-p-sulfosäure. Ganz allgemein wird angenommen (1), dass diese Reaktion über die Anilin-N-sulfosäure als Zwischenprodukt verläuft. Diese Annahme haben wir nun unterschützt durch papierchromatographische Trennung und kvantitative Bestimmung der Produkte der diesbezüglichen Reaktionen: der Sulfurierung von Anilin mit überschüssiger Schwefelsäure und der sauren Umlagerung der Anilin-N-sulfosäure. Beide Reaktionen wurden in 97%iger Schwefelsäure bei 100° ausgeführt. Bei dieser Temperatur kommt es noch nicht nur Umlagerung der Anilin-o-sulfosäure in das p-Isomere. In beiden Fällen entstanden Anilin-o-sulfosäure und das p-Isomere im Verhältnis 15:85. Damit wurde auch die Meinungsverschiedenheit zwischen Bamberger (2) und Illuminati (3) entschieden, ob das p-Isomere über das o-Isomere oder direkt entsteht.

Da die Konzentration der freien Anilinbase im Medium der konz. Schwefelsäure äusserst klein ist, ist es angepasst einen Mechanismus ausgehend von Anilinium-Kation zu suchen und die Beziehung, die Alexander (4) für die Anilinsulfurierung mit konz. Schwefelsäure aufgrund kinetischen Messungen mit Bezug auf Anilinbase ableitete, folgendermassen umzuformen:

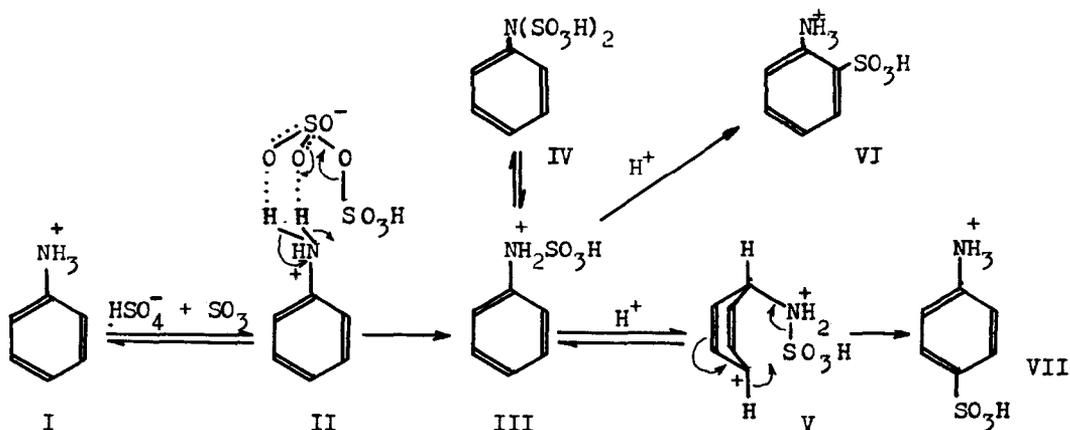
$$\text{Geschwindigkeit} = k \left[ \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 \right] \cdot \left[ \text{SO}_3 \right] \cdot \left[ \text{H}_2\text{SO}_4 \right] = k' \left[ \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+ \right] \cdot \left[ \text{HSO}_4^- \right] \cdot \left[ \text{SO}_3 \right]$$

Hiebei bedüeten die eingeklammerten Formeln die Konzentration der reagierenden Einheiten. Nun haben wir noch die Geschwindigkeiten der Sulfurierung von Anilin und der Umlagerung von Anilin-N-sulfosäure verglichen. Die Halbwertszeit der Sulfurierung in überschüssiger 97%iger H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei 40° beträgt ungefähr

100 Tage und der Umlagerung unter denselben Bedingungen nur 6,9 Stunden. Die Bildung der N-Sulfosäure ist also die die Gesamtgeschwindigkeit bestimmende Stufe. Im Gegensatz zu den ursprünglichen Annahmen (4) darf also die erwähnte Alexandersche kinetische Beziehung nur der ersten Reaktionsstufe, d. i. der Bildung von N-Sulfosäure zugeordnet werden. Weitere Einzelheiten des Mechanismus ergeben sich aus der Analogie zur Sulfurierung des Benzols, bei der mit Rücksicht auf den niedrigen Isotopeneffekt die hierbei beteiligten Einheiten  $\text{SO}_3$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bzw.  $\text{HSO}_4^-$  nicht als ein System Agens-Base (5) angesehen werden können und es besser ist einen zyklischen Mechanismus unter Mitbeteiligung von Pyroschwefelsäure anzunehmen (6).

Aufgrund der angeführten Ergebnisse und Annahmen lässt sich der Mechanismus der Anilinsulfurierung in konzentrierter Schwefelsäure durch das Schema  $\text{I} \rightleftharpoons \text{II} \rightleftharpoons \text{III}$  veranschaulichen. Das Anilinium-Kation (I),  $\text{HSO}_4^-$  und  $\text{SO}_3$  (sowie  $\text{HS}_2\text{O}_7^-$ ) sind im Gleichgewicht mit dem Wasserstoffbrückenkomplex II. Dieser geht über einen zyklischen Übergangszustand in die Anilin-N-sulfosäure über, die im verwendeten Schwefelsäure-Medium protoniert ist (III).

Durch kinetische Messungen in verschiedenen konzentrierter Schwefelsäure leiteten wir für die Geschwindigkeit der weiteren Reaktionsstufe - der Umlagerung der Anilin-N-sulfosäure - die folgende Beziehung ab: Geschwindigkeit =  $k \cdot h_o [\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}^+]$ . Diese Beziehung deutet auf einen intramolekularen Mechanismus. Dafür spricht auch die nahe Analogie zur Umlagerung des N-Nitroanilins, die gleichfalls säurekatalysiert ist, gleichfalls überwiegend zum p-Isomeren führt und bei der der intramolekulare Mechanismus mit Hilfe von markiertem Stickstoff bewiesen wurde (7,8). Das einzige Argument gegen diesen Mechanismus in der Sulforeihe war der vollständige Austausch des markierten Schwefels mit dem Lösungsmittel bei der Umlagerung von Anilin-N-sulfosäure-Natriumsalz mittels Schwefelsäure in Dioxan (9). Wir haben nun diesen Austausch des Schwefelisotops bei der Umlagerung auch festgestellt, diesmal im Medium konz. Schwefelsäure, das für die Untersuchung besser geeignet ist, da es zum Unterschied vom Dioxanmedium nicht zur vorangehenden Hydrolyse zu Anilin führt. Dennoch können die Einwendungen gegen den intramolekularen Mechanismus abgewiesen werden, da wir jetzt durch kinetische Messungen in  $\text{H}_2^{35}\text{SO}_4$  gefunden ha-



ben, dass die Anilin-N-sulfosäure rasch die Sulfogruppe mit dem Lösungsmittel austauscht:  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHSO}_3\text{H} + \text{H}_2^{35}\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}^{35}\text{SO}_3\text{H} + \text{H}_2\text{SO}_4$ . Diese Reaktion geht der Umlagerung voraus, da die Halbwertszeit des Austausches in 98%iger Schwefelsäure bei  $40^\circ$  1,08 Stunden, während die Halbwertszeit der Umlagerung unter gleichen Bedingungen 6,3 Stunden beträgt. Die Austauschreaktion geht kaum auf dem Wege über das Anilin vor sich, da dessen Sulfurierung viel langsamer verläuft; wahrscheinlicher ist der Weg über die Anilin-N,N-disulfosäure (IV).

Den intramolekularen Mechanismus der Umlagerung der Anilin-N-sulfosäure postulierten Hughes und Ingold schon früher (10), wobei sie als Zwischenprodukte Schwefligsäureester annahmen. Ihre Theorie ist aber der angeblichen Umlagerung in o-Stellung angepasst, was der damals herrschenden Meinung entsprach, wonach die Umlagerung primär zur Anilin-o-sulfosäure führen sollte (2). Da wir nun bewiesen haben, dass das p-Isomere überwiegend (zu 85%) ohne Vermittlung des o-Isomeren entsteht, so muss der Mechanismus demgemäss abgeändert werden. In letzter Zeit wurde gefunden, dass im Benzolkern durch den Einfluss von Licht (11) oder stark saurem Medium ( $\text{AlCl}_3$ ) bei  $50^\circ$  (12) die Kohlenstoffatome sich untereinander durchmischen (scrambling), was mit der Entstehung von Zwischenprodukten mit weitgehend deformiertem Kern erklärt wird. Ebenso gut dürfte eine Deformation des Benzolkerns im stark sauren Medium ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) bei der Umlagerung der Anilin-N-sulfosäure vorausgesetzt werden. Beim Angriff eines Protons auf III entsteht vermutlich das wannenförmige V, dessen Sulfogruppe der p-Stellung

benachbart ist, und so weit rascher VII bildet, als es bei direkter C-Sulfurierung gelänge. Hierbei braucht man im Vergleich zu älteren Mechanismen keine Reduktion zur Sulfingruppe anzunehmen. Ein ähnlicher Mechanismus käme auch für die Umlagerung des N-Nitroanilins in Betracht, bei dem gegen die bisherigen Mechanismen mit Zwischenprodukten entweder  $\pi$ -Komplexen oder Salpetrigsäureestern auch schon Einwendungen gemacht wurden (9,13).

Der im Schema I-VII veranschaulichte Verlauf gilt für Temperaturen die  $100^{\circ}$  nicht allzu hoch übersteigen. Bei  $180^{\circ}$  lagert sich noch das o-Nebenprodukt VI zum p-Isomeren um, das dann fast das einzige Produkt der Sulfurierung des Anilins darstellt. Da Umlagerungen weit rascher als Sulfurierungen vor sich gehen, kann man den Mechanismus  $VI \rightleftharpoons III \rightleftharpoons VII$  annehmen, wobei die rechte Seite des Gleichgewichtes fast ausschliesslich überwiegt.

#### LITERATUR

1. W. Huber, Helv. Chim. Acta **15**, 1372 (1932).
2. E. Bamberger und J. Kunz, Ber. **30**, 2274 (1897).
3. G. Illuminati, J. Am. Chem. Soc. **78**, 2603 (1956).
4. E. R. Alexander, J. Am. Chem. Soc. **69**, 1599 (1947).
5. A. W. Kaandrop, H. Cerfontain und F. L. J. Sixma, Rec. Trav. Chim. **81**, 969 (1962).
6. Ja. K. Syrkin, V. I. Jakerson und S.E.Šnol, Ž. Obšč. Chim. **29**, 187 (1959).
7. S. Brownstein, C. A. Bunton und E.D. Hughes, J. Chem. Soc. 4354 (1958).
8. D. V. Banthorpe, E.D.Hughes und D.L.H.Williams, J. Chem. Soc. 5345 (1964).
9. W. J. Spillane und F. L. Scott, Tetrahedron Letters 1251 (1967).
10. E. D. Hughes und C. K. Ingold, Quart. Revs. **6**, 34 (1952).
11. L. Kaplan, K.E. Wilzbach, W. G. Brown und S. S. Yang, J. Am. Chem. Soc. **87**, 675 (1965).
12. A. T. Balaban und D. Farcasiu, Tetrahedron Letters 1273 (1968).
13. M. J. S. Dewar in de Mayo's "Molecular Rearrangements", Academic Press, New York (1963), Bd. I, S. 295.